

取鍋精錬用ポーラスプラグ

Porous Plug for Ladle Refining

石 原 英 治^{*1}
Eiji ISHIHARA

佐 伯 恒 信^{*2}
Tsunenobu SAEKI

Abstract

At a ladle refining furnace stand, gases are injected into molten steel through porous plugs mounted in the bottom of the ladle to stir the molten steel in order to promote homogenization the steel temperature and chemistry. Features of our porous plugs ALP series and HSP series and improvements in the wear resistance during oxygen lance plug cleaning attained by using oxygen lance blowing tests are described in this report.

1. 緒言

製鋼の2次精錬プロセスにおいて転炉や電気炉などで精錬された溶鋼をさらに取鍋内で精錬する場合に、溶鋼温度や成分の均一化を目的として、取鍋底部に装着されたガス吹きプラグ (Fig. 1) からアルゴンガス等の不活性ガスを吹き込み、溶鋼や精錬剤を攪拌することが行われている。弊社



Fig. 1 Gas purge plugs.

1. Introduction

Molten steel is charged into a ladle from a converter or electric arc furnace and transferred to a secondary refining station to be treated additionally there. During the treatment process, argon or nitrogen gas is injected into the molten steel through gas purging plugs (Fig. 1) arranged in the bottom of the ladle to stir the molten steel with other additives in order to promote homogenization of steel temperature and chemistry. SHINAGAWA REFRACTOREIS CO., LTD. is a major designer and manufacturer of ladle gas purging plugs and supplies them to a lot of clients both in domestic and foreign countries. Fig. 2 shows the sales ratio of the latest year by gas purging plug type. Purging plugs are produced in several designs. But, one of the major types of the plug is a “porous plug” which has been used due to easiness of gas flow control and

^{*1} 技術研究所 第1研究グループ 主任研究員 Managing Research Engineer, Shaped Refractories R&D Group, Research Center

^{*2} 岡山工場 技術室 主任部員 Managing Engineer, Technical Section, Okayama Works

では取鍋精錬用ガス吹きプラグを国内および海外の鉄鋼メーカー様向けに製造、販売しており、その種別、向け先別の販売比率をFig. 2に示す。ガス吹きプラグとしては、大流量のガス通気が可能で耐用性に優れたスリットタイプ¹⁾の採用が近年増加しつつあるが、従来からガス流量制御の容易さ、バブリング信頼性の面からポーラスプラグが広く使用されており、その使用比率は依然として高い。

本報告においては、

- 1) 弊社ポーラスプラグ「ALPシリーズ」・「HSPシリーズ」の特徴
- 2) ポーラスプラグの酸素洗浄に対する耐溶損性の評価とその改善結果

について紹介する。

2. ポーラスプラグとその損傷機構

ポーラスプラグは、ガス吹き込み可能な多孔質れんががコアとなり、それを囲む緻密質キャストブル、メタルケース、ガス導入パイプなどにより構成された機能性耐火物である。Fig. 3にポーラスプラグの主な構成要素である多孔質れんがの微

high gas purging reliability, and another type that has been in use for years is a “slit plug” because it provides a large amount of gas flow and long service life.

In this report, 1) Features of our porous refractory for porous plugs, “ALP series” and “HSP series”, and 2) improvement in wear resistance of the porous materials when cleaned with an oxygen lance are described.

2. Porous Plug and Its Wear Mechanism

A porous plug assembly is a kind of functional refractory that consists of one or two porous refractory core(s) with suitable pore diameter for gas transport, a non-porous monolithic or shaped refractory sleeve surrounding the porous cores and a metallic outer liner with a connective gas supplying pipe. The microstructure of the porous refractory is shown in Fig. 3. It contains mainly spherical alumina grains which are sized very uniformly to minimize the apparent porosity of the refractory. At the same time, these spherical alumina grains are only bonded at their point of contact. So, sintering at an

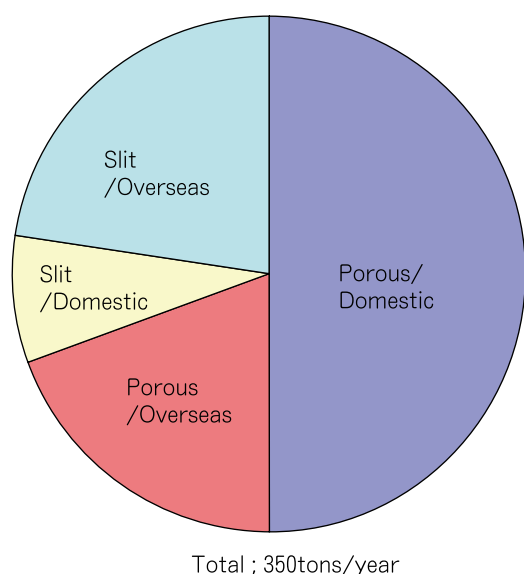


Fig. 2 Sales ratio of gas purge plugs for domestic and overseas customers.

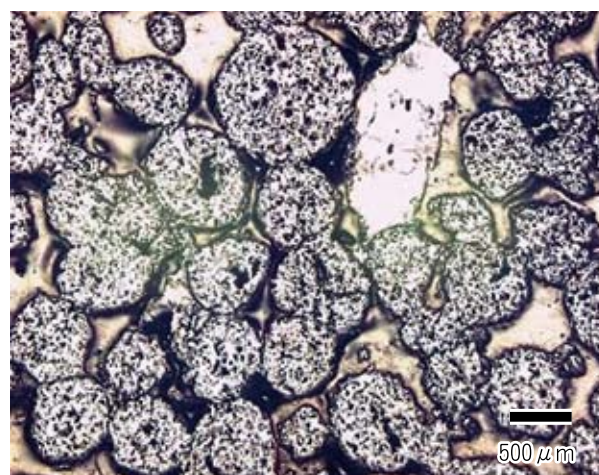


Fig. 3 Microstructure of porous brick.

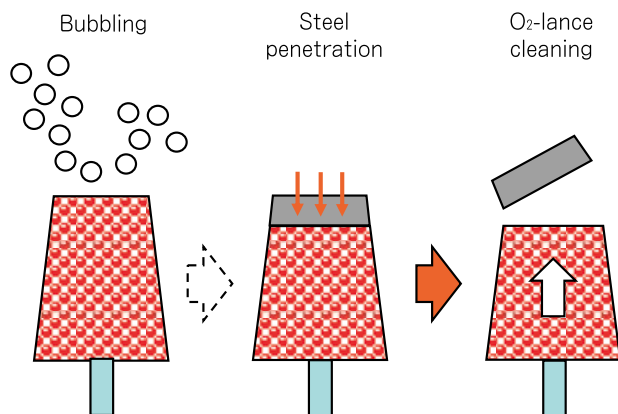


Fig. 4 Wear mechanism of porous plug.

構造組織を示す。多孔質れんがは、粒径のそろったアルミナ球状粒を主骨材に用いて一定の気孔径を確保することにより、十分なガス流量を確保しながら気孔率の値は最小限に抑えられている。その反面、粒子同士の接触面積が少ないため、焼結助剤の添加や超高温焼成により粒子接触点での焼結（ネック成長）を促進させ、強度を発現させることでその組織を維持している。

このようにポーラスプラグ用多孔質れんがの材質開発においては、通気性の確保を第一に考え、化学成分、粒子サイズ、結合形態などを制御して、最適と考えられる多孔質れんが組織が設計されている。

ポーラスプラグの損傷の模式図をFig. 4に、使用後のポーラスれんが稼働面組織をFig. 5に示す。ポーラスプラグを底部に設置した取鍋は、転炉や電気炉から受鋼した溶鋼をさらに精錬するため、LFやVODのような処理スタンドに移動され、そこでポーラスプラグを介してガス吹きが行われる。精錬完了後、取鍋は連続铸造機へ運搬され、铸造が行われる。取鍋の運搬中や連続铸造機にて铸込みを終了するまでの間は、ガス吹きが停止されているため、わずかずつではあるが、溶鋼静圧によってポーラスれんが組織内の気孔へ溶鋼が浸透していく。铸造完了後の取鍋が冷却された際に

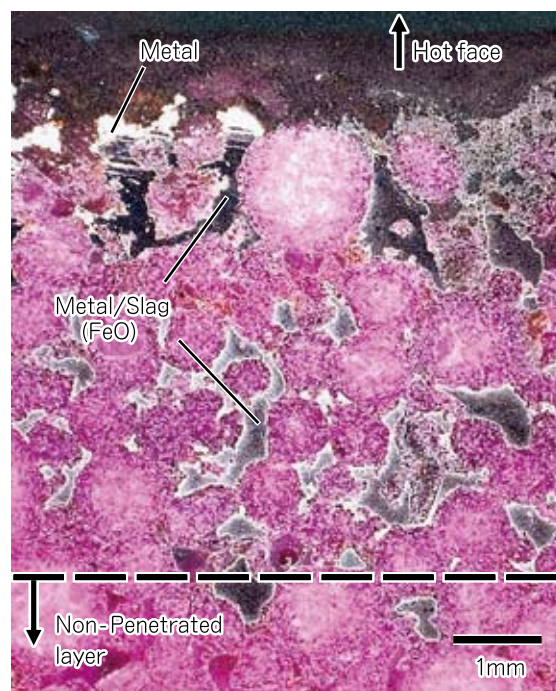


Fig. 5 Microstructure of porous brick after use.

ultra-high temperature or addition of sintering aids can promote neck growth to increase the strength of the porous refractory.

The porous refractory materials have been designed and developed by controlling chemical composition, size of grain and bonding between grains, focusing primarily on gas permeability.

A schematic illustration of the wear mechanism of the porous plugs is shown in Fig. 4. Liquid steel tapped into a ladle from the converter or electric arc furnace is transferred to a refining station such as Ladle Furnace (LF) or Vacuum Oxygen Decarburization unit (VOD) and refined additionally by stirring with argon gas introduced from the porous plugs arranged in the bottom of the ladle. Gas injection from porous plugs stops after completing steel refining and the ladle is transported to the casting stand. During this transporting process, hot steel penetrates into the open pores of porous refractory due to the ferrostatic pressure of the

は、ポーラスプラグの稼働面に凝固層が形成され、ガス流量が低下する。取鍋の次の受鋼に備えて使用後ポーラスプラグの通気性を回復させるため、ポーラスれんが稼働面の凝固層に酸素を吹き付けて溶融する作業、すなわち酸素洗浄が一般的に行われる。このとき同時に健全なポーラスれんが組織も少なからず損耗され、ポーラスプラグの損傷の主要因となっている。

3. 弊社ポーラスプラグ「ALPシリーズ」・「HSPシリーズ」

ポーラスプラグ用多孔質れんがの具備特性としては、

- 1) ガス通気性
- 2) 耐熱スポーリング性
- 3) 耐メタル浸潤性
- 4) 酸素洗浄時の耐溶損性 (FeOに対する耐食

liquid steel and forms a clotted layer preventing gas flow as observed in Fig. 5.

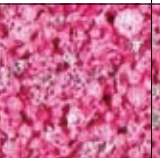
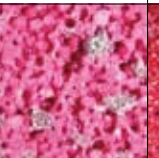
In preparation for the next charge, the hot face of the porous plug should be refreshed by oxygen lance cleaning in order to recover gas flow. However, during this operation, not only the layer penetrated by metal on the hot face is removed, but a non-penetrated layer is also removed. The oxygen lance cleaning is thought to be the main cause of the porous plug wear and determines the life of porous plugs.

3. Porous Plugs, “ALP-series” and “HSP-series”

Requirements for the porous refractories are

- 1) Gas permeability
- 2) Thermal spalling resistance

Table 1 Typical properties of refractories for ladle porous plug

Code	ALP-A14	ALP-A21	ALP-M4	HSP20	HSP203	HSP206
Material	Alumina	Alumina	Magnesia	Alumina	Alumina	Alumina
Cross section						
	5mm	5mm	5mm	5mm	5mm	5mm
Chemical composition /%						
Al ₂ O ₃	80	82	10	89	86	89
MgO			88			
SiO ₂	18	13	1	7	7	6
ZrO ₂		3			3	1
Cr ₂ O ₃	1	1		2	2	2
Apparent porosity /%	27.6	28.5	23.7	23.6	20.9	27.0
Bulk density	2.45	2.55	2.68	2.84	2.93	2.77
Cold crushing strength /MPa	50	58	35	50	70	106
Average pore size /μm	100	85	70	125	165	90
Gas-permeability	○	○	△	○	◎	○
Spalling resistance	○	○	○	◎	◎	○
Steel infiltration resistance	○	◎	◎	○	○	◎
Slag corrosion resistance (*Slag:FeO)	○	○	◎	◎	◎	◎
Remarks	Standard	Less steel clogging	Chrome-free	High spalling resistance	High gas flow	O ₂ -blowing wear resistant (Developed)

△=Available, ○=Average, ◎=Excellent

性)

があげられる。弊社ポーラスプラグ「ALPシリーズ」・「HSPシリーズ」は、各必要特性に応じて、最適なポーラスレンが組織の設計が行われている。また、これらの材質は、各ユーザー様の使用条件に応じて選択することが可能である。

Table 1に各ポーラス材質の品質比較を示し、さらにFig. 6には各材質の気孔率と平均気孔径の関係を示した。「ALPシリーズ」・「HSPシリーズ」の特徴はそれぞれ以下のとおりである。

①ALP-Aシリーズ (ALP-A14, A21)

- ・ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ を主成分とした標準的なポーラス材質である。
- ・ 平均気孔径が小さく耐メタル浸潤性に優れ、ガス吹き止時間の長い操業においても安定したバブリング特性が得られる。

②ALP-Mシリーズ (ALP-M4)

- ・ マグネシア質であるためFeOに対する耐食性に優れる。また、耐熱スポーリング性も他の高アルミナ材質に比べて遜色ない。
- ・ 平均気孔径と気孔率がやや小さく、ガス流量は低めである。
- ・ クロムフリーであり、環境改善が可能である。

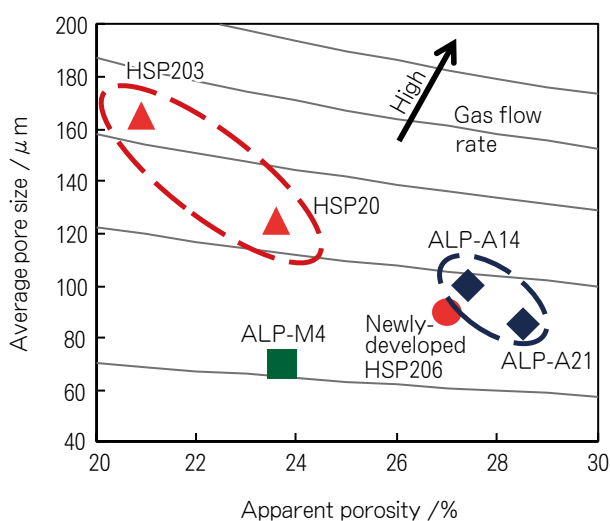


Fig. 6 Relationship between apparent porosity and average pore size for porous refractory materials.

3) Resistance against steel penetration

4) Resistance against wear by oxygen lance cleaning (Corrosion resistance against FeO-slag)

The porous refractories “ALP-series” and “HSP-series” are designed to fulfill these requirements. They are selectable in accordance with the user’s service conditions.

Table 1 shows a comparison between these porous materials. Fig. 6 shows a relationship between average pore size and apparent porosity of porous materials. The features of ALP-series and HSP-series are described below.

①ALP-A series (ALP-A14, A21)

- ・ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ based material
- ・ High resistance to steel penetration into open pores
- ・ Reliable in operation that includes a long waiting time before and after argon injection

②ALP-M series (ALP-M4)

- ・ MgO based material with no chrome oxide for environmental protection
- ・ High resistance to FeO slag attack
- ・ Thermal spalling resistance compares favorably with other alumina based materials
- ・ Gas flow rate is restricted by the small pore size and porosity

③HSP-series (HSP20, HSP203)

- ・ High Al_2O_3 content (less SiO_2 content)
- ・ High resistance to FeO slag attack
- ・ High thermal spalling resistance
- ・ High gas flow (HSP203)
- ・ For large sized ladles, making stainless steel and special steel

ALP series and HSP series have been used and reputed for showing good performance at

③HSPシリーズ (HSP20, HSP203)

- ・ SiO_2 値を極力低減し、 Al_2O_3 値を高くすることで、 FeO に対する耐食性を改善した。また、耐熱スポーリング性も良好である。
- ・ 気孔径分布の改善により、低気孔率でありながら大流量の通気も可能である。
- ・ ガス流量を多く必要とするヒートサイズの大きな取鍋や、特殊鋼、ステンレス精錬鍋含め、汎用的に使用されている。

これら「ALPシリーズ」および「HSPシリーズ」は国内および海外各所の鉄鋼メーカー様にてご使用いただき、ご好評いただいている。さらに最近、ポーラスプラグの主な損傷要因である酸素洗淨時の耐溶損性を改良した新材質HSP206を開発し、良好な結果が得られた。以下ではその特長について紹介する。

4. 酸素洗淨によるポーラスプラグの損傷とその評価

4. 1 酸素洗淨によるポーラスプラグの損傷

Fig. 7にポーラスプラグの酸素洗淨による損傷を模式的に示す。酸素洗淨は、ランスパイプの先

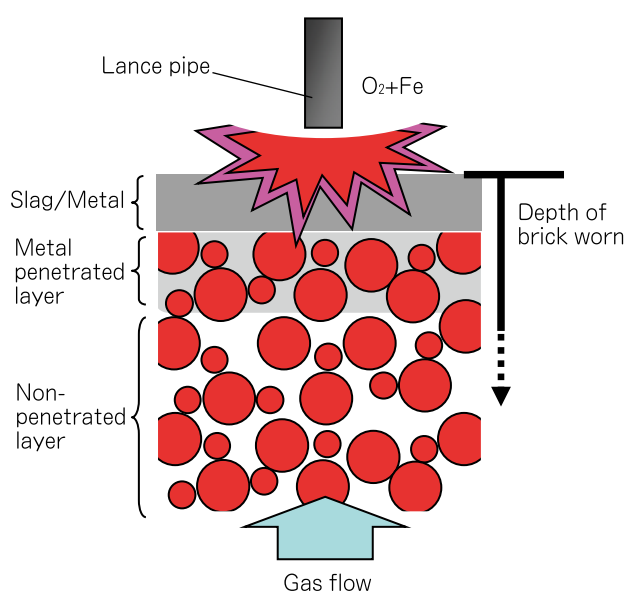


Fig. 7 Schematic illustration of wear mechanism by O_2 -lance cleaning.

a lot of steel making plants both in Japan and overseas.

A new porous material “HSP206”, which is improved in resistance to wear by oxygen lance cleaning, the main cause of porous plug wear, showed good performance. The features and results are described below.

4. Wear Mechanism of Porous Plug and Its Experimental Method for Plug Cleaning with O_2 -lance

4. 1 O_2 -cleaning wear mechanism of porous plug

Fig. 7 shows a schematic illustration of the porous plug wear mechanism. Lances are used for cleaning the slag and metal clogged hot face of porous plugs after use. Oxygen is blown through the lance pipe and it generates a large amount of heat by oxidative reaction with iron that is capable of melting not only the slag and metal but also the non-clogged porous refractory layer.

Fig. 8 shows the relationship between the O_2 -lance cleaning ratio and the wear rate of porous plugs. The wear rate of porous plugs increases with the increase in the O_2 -cleaning ratio. The wear rate of porous plugs cleaned every heat is approximately double compared to the wear rate without O_2 -cleaning. As just described, it is thought that O_2 cleaning of porous plugs mainly determines the wear rate and the service life of the porous plug.

4. 2 Problems with conventional method of evaluating plug wear caused by O_2 -lance cleaning

The slag corrosion test in rotary furnaces is the most common method for evaluating the wear resistance of porous plugs when they

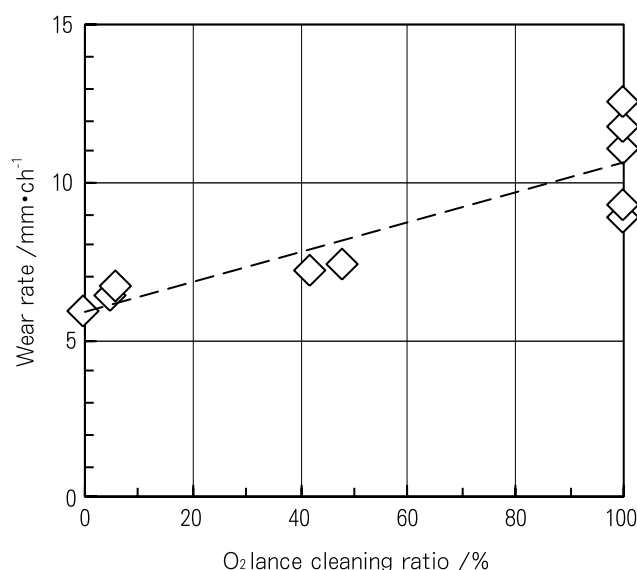


Fig. 8 Relationship between O₂-lance cleaning ratio and wear rate.

端からポーラスプラグ稼働面に酸素を吹き付けることにより行うが、その際に、鉄との酸化反応熱で非常に高温となり、付着したスラグや銅が溶解されると同時に健全なポーラスレンが組織を損傷させる。Fig. 8に酸素洗浄比率とポーラスプラグの損耗速度の関係を示す。酸素洗浄比率が増加するにつれてポーラスプラグ損耗速度も増加しており、まったく洗浄しなかった場合と毎チャージ洗浄した場合の損耗速度を比較するとおよそ2倍の損耗速度となっている。このように、酸素洗浄はポーラスプラグの損傷の主要因であり、その寿命を決定していると考えられる。

4. 2 従来評価法

ポーラスプラグの酸素洗浄による耐溶損性の評価は、一般的には回転侵食炉において内張りしたポーラスレンがを酸素-プロパンバーナーにより1650℃以上まで加熱してFeOスラグと反応させ、その損耗量の大小により行われてきた。Table 2に実機における酸素洗浄と回転侵食試験の条件を比較した。回転侵食試験では長時間かけてポーラスレンがを溶損させており、単位時間あたりの溶

Table 2 Comparison of condition between O₂-lance cleaning and slag corrosion test

	O ₂ -lance cleaning	Slag corrosion test
Temperature /°C	> 1800	1650 (max.1700)
Heating time /min	< 1	240
Wear rate /mm·min ⁻¹	> 10	< 1

are cleaned with oxygen lance. In this method, porous bricks are lined in the furnace and heated to above 1650℃ using an oxygen-propane burner with FeO as slag.

Table 2 shows a comparison of conditions between oxygen lance cleaning and slag corrosion test. As for the rotary slag test, it is run for a long period (for example more than 4 hours) and the wear rate per unit of time is small. However, the actual operation time of O₂-cleaning may be just one minute but the wear rate is relatively very high. So, the experimental results in a rotary slag test do not correspond with the wear rate of porous plugs in service.

For the above reason, we studied by the direct evaluating method for the plug wear caused by O₂-lance cleaning as described in the next chapter.

4. 3 Practical method using oxygen lance for evaluation of the wear resistance of the plug

Fig. 9 shows a schematic illustration of oxygen lance blowing test unit. The unit consists of an oxygen tank, a lance pipe, a porous cone shaped brick as a target and a seating block for holding the cone. A lance pipe that includes flammable bars inside for the source of heat is used. Oxygen is blown at the pressure of 0.5MPa to the target for 60 seconds. After testing, the

損量が少ない。一方、実機の酸素洗浄では高温かつ短時間でポーラスレンがが大きく溶損している。このようにラボ試験と実機の条件が異なるため、ラボでの改善結果が必ずしも実炉結果に反映されていなかった。そこで、ポーラスプラグの酸素洗浄時の耐溶損性を評価するため、実際の製鉄所での作業でも使用されている酸素ランスを用いた直接的な評価方法として「ランス溶損試験」を検討した。

4. 3 「ランス溶損試験」による耐溶損性の評価と材質改善

Fig. 9にランス溶損試験の概要、Fig. 10に試験中の写真を示す。供試サンプルは実際に製品となる円すい台形のポーラスレンが（ $\phi 65-130 \times H200\text{mm}$ ）を用いた。試験は、酸素ランスとして熱源確保のためパイプ中に燃焼線の入ったランサー棒を用い、そのランサー棒に0.5MPaの圧力で酸素を吹きこみ、先端部をバーナーで着火させ、これをポーラスレンが表面に60sec間接射したときの溶損量を測定し、評価した。

Table 3には、試験に供したポーラス材質として従来品Aおよび開発品Bの物性および化学組成を示し、Fig. 11にランス溶損試験後の切断面を示す。開発品Bの溶損量は従来材Aと比較して約20%低減された。

さらに数種のポーラス材質について、同様にランス溶損試験を用いて酸素洗浄に対する耐溶損

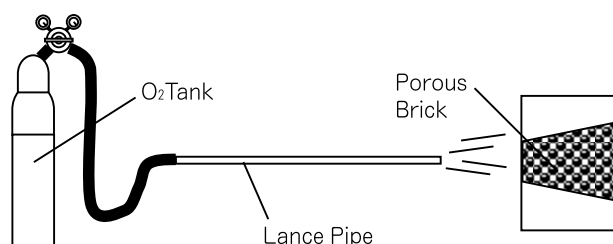


Fig. 9 Schematic illustration of O₂-lance blowing test.

wear area in the cross sections of the sample is measured.

The resistance to the oxygen lance cleaning of a regular material (A) and the newly-developed material (B) were evaluated by the oxygen lance blowing test. Table 3 shows the physical and chemical properties of materials A and B. Fig. 11 shows a photo of the cross sections after the oxygen lance blowing test. New material B showed approximately 20% improvement in wear resistance in comparison with regular material A. The service life of new material B was also increased in actual operation to the same level as the laboratory test.

Several porous materials were evaluated in the oxygen lance blowing test. Fig. 12 shows the relationship between wear resistance and

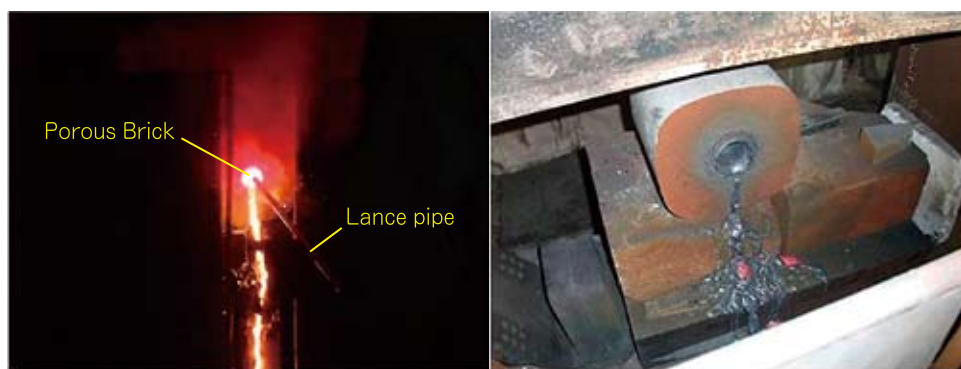
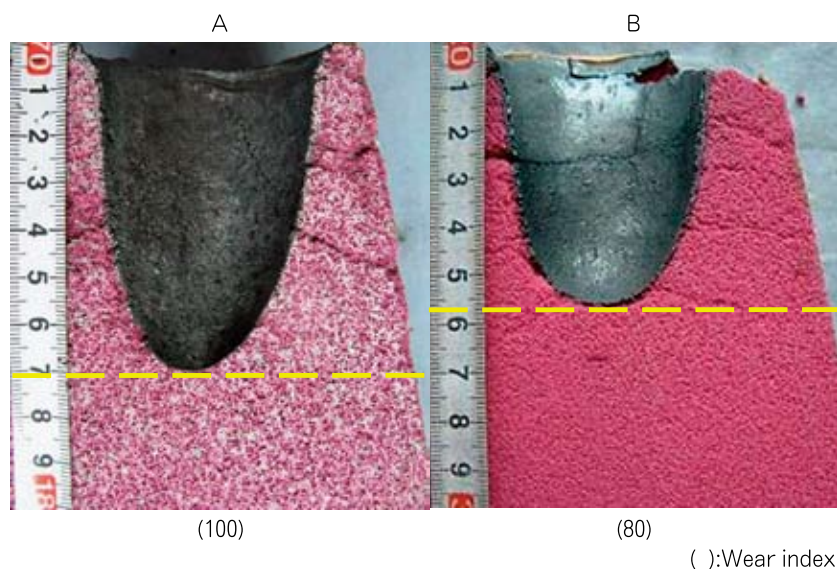


Fig. 10 O₂-lance blowing test.

Fig. 11 Cross sections after O₂-lance blowing test.Table 3 Typical properties of porous bricks for O₂-lance blowing test

Material #	A Regular	B Developed
Apparent Porosity /%	21	27
Bulk Density	2.93	2.86
HMOR (at 1400°C) /MPa	6.3	7.0
Chemical Composition /%		
Al ₂ O ₃	86	89
SiO ₂	7	6
ZrO ₂	3	1
Cr ₂ O ₃	2	2
Remarks	—	High-Al ₂ O ₃ High HMOR

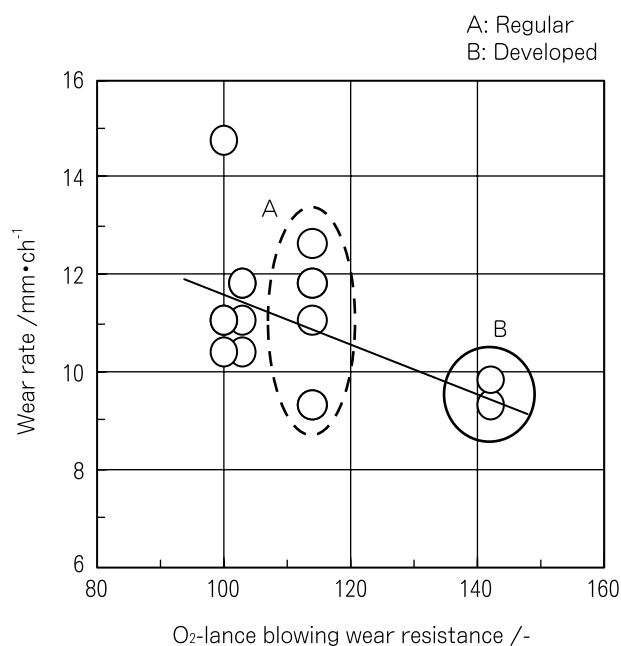


Fig. 12 Relationship between wear resistance in laboratory test and actual wear rate.

性を評価した。そのときの溶損量から求めた耐酸素洗浄指数と実機使用時の損耗速度の関係を Fig. 12に示す。耐酸素洗浄指数が高いものほど、実炉においても損耗速度が少ない傾向を示した。この内、開発品B (HSP206) を適用したポーラスプラグが実炉において最も損耗速度が少なく、高耐用を示した。

wear rate in service. It indicates that the wear rate in service tends to decrease as the wear resistance in the oxygen lance blowing test increases. The wear rate in service of a porous plug, to which the new material HSP206 was adopted, was the lowest of these.

5. まとめ

- 1) 弊社ポーラスプラグ「ALPシリーズ」及び「HSPシリーズ」は、各必要特性に応じて最適なポーラスレンが組織の設計が行われており、各ユーザー様の使用条件に応じて選択することが可能となっている。
- 2) 「ランス溶損試験」はポーラスプラグの酸素洗浄に対する耐溶損性を評価するのに有効な手段であり、実炉における耐用性と良い相関が得られた。
- 3) 今回開発した新ポーラス材質HSP206は耐酸素洗浄性に優れており、実炉においても耐用性の改善効果が確認できた。

5. Summary

- 1) We have several different types of materials for the porous plug, which are ALP series and HSP series. They are selectable in accordance with the user's service conditions.
- 2) The oxygen lance blowing test is a direct experimental method for evaluating the wear resistance of porous materials during oxygen lance plug cleaning. It is well suited for forecasting the service life of porous plugs.
- 3) New material HSP206 shows high wear resistance against oxygen lance plug cleaning. The service life of a porous plug, to which HSP206 was adopted, was increased by approximately 20%.

Reference

- 1) E. Ishihara and K. Sasaki : Shinagawa Technical Report, 53, 73-80 (2010)